

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 671 808

(21) N° d'enregistrement national :

91 00549

(51) Int Cl⁵ : C 22 C 21/12

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.01.91.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement Public à
caractère scientifique — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.07.92 Bulletin 92/30.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(72) Inventeur(s) : Dubois Jean-Marie et Pianelli Antoine.

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Cabinet Sueur & L'Helgoualch.

(54) Alliages d'aluminium à propriétés spécifiques.

(57) La présente invention concerne des alliages, dont le
constituant essentiel est l'aluminium, les dépôts métalli-
ques réalisés à partir de ces alliages, les substrats revêtus
de ces alliages et les applications de ces alliages.

Les alliages de la présente invention sont caractérisés
en ce - qu'ils présentent la composition atomique (I) sui-
vante:



$a + b + b' + c + d + e + f = 100$ en nombre d'atomes, $a \geq 50$,
 $0 \leq b < 14$, $0 \leq b' \leq 22$, $0 < b + b' \leq 30$, $0 \leq c \leq 5$, $8 \leq d \leq 30$, 0
 $\leq e \leq 4$, $f \leq 2$

avec M représentant un ou plusieurs éléments choisis
parmi Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mg, Zn, Pd;

N représentant un ou plusieurs éléments choisis parmi W,
Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, les terres rares;

I représentant les impuretés d'élaboration inévitables

- et qu'ils contiennent au moins 30% en masse d'une ou
plusieurs phases quasicristallines.

FR 2 671 808 - A1



Alliages d'aluminium à propriétés spécifiques

La présente invention concerne des alliages, dont le constituant essentiel est l'aluminium, les dépôts métalliques réalisés à partir de ces alliages, les substrats revêtus de ces alliages et les applications de ces alliages.

Divers métaux ou alliages métalliques, par exemple les alliages d'aluminium, ont trouvé jusqu'ici de nombreuses applications en raison de leurs propriétés intéressantes et notamment leurs propriétés mécaniques, leur bonne conductibilité thermique, leur légèreté, leur faible coût. Ainsi, on connaît par exemple les ustensiles et appareils de cuisson, les paliers anti-friction, les châssis ou supports d'appareillage, diverses pièces obtenues par moulage.

Toutefois la plupart de ces métaux ou alliages métalliques présentent des inconvénients pour certaines applications, liés à leur dureté et leur résistance à l'usure insuffisantes, et à leur faible résistance à la corrosion, en particulier en milieu alcalin.

Différentes tentatives ont été faites pour obtenir des alliages d'aluminium améliorés. Ainsi, le brevet européen 100287 décrit une famille d'alliages amorphes ou microcristallins présentant une dureté améliorée, utilisables comme éléments de renforcement d'autres matériaux ou pour l'obtention de revêtements superficiels améliorant la résistance à la corrosion ou à l'usure. Mais un grand nombre des alliages décrits dans ce brevet ne sont pas stables à des températures supérieures à 200°C, et lors d'un traitement thermique, notamment le traitement auquel ils sont soumis lors du dépôt sur un substrat, ils changent de structure : retour à l'état microcristallin lorsqu'il s'agit d'alliages essentiellement amorphes, grossissement des grains pour les alliages essentiellement microcristallins qui ont initialement une dimension de grains inférieure au micron. Ce changement de structure cristalline ou morphologique induit un changement des caractéristiques physiques du matériau qui affecte essentiellement sa

densité. Il en résulte l'apparition de micro-fissures, d'où une fragilité, qui nuisent à la stabilité mécanique des matériaux.

Une autre famille d'alliages a été décrite dans EP 356287. Ces alliages présentent des propriétés améliorées. Toutefois, leur teneur en cuivre est relativement élevée.

La présente invention a pour but de fournir une famille d'alliages ayant une dureté et une stabilité thermique élevées, une ductilité et une résistance à la corrosion améliorées.

La présente invention a ainsi pour objet une nouvelle famille d'alliages dont le constituant essentiel est l'aluminium.

L'invention a également pour objet les revêtements métalliques obtenus à partir de ces alliages.

Un autre objet de l'invention est constitué par les substrats revêtus par lesdits alliages.

Enfin, un autre objet est constitué par les applications desdits alliages.

Les alliages de la présente invention sont caractérisés en ce - qu'ils présentent la composition atomique (I) suivante :

$$\begin{aligned} & \text{Al}_a\text{Cu}_b\text{Co}_c(\text{B}, \text{C})_d\text{M}_e\text{N}_f\text{I}_f \quad (\text{I}) \\ & a + b + b' + c + d + e + f = 100 \text{ en nombre d'atomes} \\ & a \geq 50 \\ & 0 \leq b < 14 \\ & 0 \leq b' \leq 22 \\ & 0 < b + b' \leq 30 \\ & 0 \leq c \leq 5 \\ & 8 \leq d \leq 30 \\ & 0 \leq e \leq 4 \\ & f \leq 2 \end{aligned}$$

avec M représentant un ou plusieurs éléments choisis parmi Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mg, Zn, Pd ;
N représentant un ou plusieurs éléments choisis parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, les terres rares ;
I représentant les impuretés d'élaboration inévitables.
- et qu'ils contiennent au moins 30% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines.

Dans le présent texte, l'expression "phase quasi-cristalline" englobe :

1) les phases présentant des symétries de rotation normalement incompatibles avec la symétrie de translation, c'est-à-dire des symétries d'axe de rotation d'ordre 5, 8, 10 et 12, ces symétries étant révélées par la diffraction du rayonnement. A titre d'exemple, on peut citer la phase icosaédrique de groupe ponctuel $m\bar{3}5$ (cf. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, Physical Review Letters, Vol. 53, n° 20, 1984, pages 1951-1953) et la phase décagonale de groupe ponctuel $10/mmm$ (cf. L. Bendersky, Quasicrystal with One Dimensional Translational Symmetry and a Tenfold Rotation Axis, Physical Review Letters, Vol. 55, n° 14, 1985, pages 1461-1463). Le diagramme de diffraction des rayons X d'une phase décagonale vraie a été publié dans "Diffraction approach to the structure of decagonal quasicrystals, J.M. Dubois, C. Janot, J. Pannetier, A. Pianelli, Physics Letters A 117-8 (1986) 421-427".

2) les phases approximantes ou composés approximants qui sont des cristaux vrais dans la mesure où leur structure cristallographique reste compatible avec la symétrie de translation, mais qui présentent, dans le cliché de diffraction d'électrons, des figures de diffraction dont la symétrie est proche des axes de rotation 5, 8, 10 ou 12. Certaines d'entre ces phases approximantes avaient été identifiées dans des composés de l'art antérieur. D'autres ont été mises en évidence dans certains alliages de la présente invention.

Parmi ces phases, on peut citer à titre d'exemple la phase orthorhombique O_1 , caractéristique d'un alliage de l'art antérieur ayant la composition atomique $Al_{65}Cu_{20}Fe_{10}Cr_5$, dont les paramètres de maille sont : $a_0^{(1)} = 2,366$, $b_0^{(1)} = 1,267$, $c_0^{(1)} = 3,252$ en nanomètres. Cette phase orthorhombique O_1 est dite approximante de la phase décagonale. Elle en est d'ailleurs si proche qu'il n'est pas possible de distinguer son diagramme de diffraction des rayons X de celui de la phase décagonale.

On peut également citer la phase rhomboédrique de paramètres $a_R = 3,208$ nm, $\alpha = 36^\circ$, présente dans les alliages de composition voisine de $Al_{64}Cu_{24}Fe_{12}$ en nombre d'atomes (M. Audier et P. Guyot, Microcrystalline AlFeCu Phase of Pseudo Icosahedral Symmetry, in Quasicrystals, eds. M.V. Jaric et S. Lundqvist, World Scientific, Singapore, 1989).

Cette phase est une phase approximante de la phase icosédrique.

On peut aussi citer des phases O_2 et O_3 orthorhombiques de paramètres respectifs $a_o(2) = 3,83$; $b_o(2) = 0,41$; $c_o(2) = 5,26$ et $a_o(3) = 3,25$; $b_o(3) = 0,41$; $c_o(3) = 9,8$ en nanomètres présentes dans un alliage de composition $Al_{63}Cu_{17,5}Co_{17,5}Si_2$ en nombre d'atomes ou encore la phase orthorhombique O_4 de paramètres $a_o(4) = 1,46$; $b_o(4) = 1,23$; $c_o(4) = 1,24$ en nanomètres qui se forme dans l'alliage de composition $Al_{63}Cu_8Fe_{12}Cr_{12}$ en nombre d'atomes de la présente invention.

On peut encore citer une phase C, de structure cubique, très souvent observée en coexistence avec les phases approximantes ou quasicristallines vraies. Cette phase qui se forme dans certains alliages Al-Cu-Fe et Al-Cu-Fe-Cr, consiste en une surstructure, par effet d'ordre chimique des éléments d'alliage par rapport aux sites d'aluminium, d'une phase de structure type Cs-Cl et de paramètre de réseau $a_1 = 0,297$ nm.

Un diagramme de diffraction de cette phase cubique a été publié (C. Dong, J.M. Dubois, M. de Boissieu, C. Janot ; Neutron diffraction study of the peritectic growth of the $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ icosahedral quasicrystal; J. Phys. Condensed Matter, 2 (1990), 6339-6360) pour un échantillon de phase cubique pure et de composition $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ en nombre d'atomes.

On peut aussi citer une phase H de structure hexagonale qui dérive directement de la phase C comme le démontrent les relations d'épitaxie observées par microscopie électronique entre cristaux des phases C et H et les relations simples qui relient les paramètres des réseaux cristallins, à savoir $a_H = 3 \sqrt{2} a_1 / \sqrt{3}$ (à 4,5% près) et $c_H = 3 \sqrt{3} a_1 / 2$ (à 2,5% près). Cette phase est isotype d'une phase hexagonale, notée $\Phi AlMn$, découverte dans des alliages Al-Mn contenant 40% en poids de Mn

[M.A. Taylor, Intermetallic phases in the Aluminium-Manganese Binary System, Acta Metallurgica 8 (1960) 256].

La phase cubique, ses surstructures et les phases qui en dérivent, constituent une classe de phases approximantes des phases quasicristallines de compositions voisines.

Parmi les alliages de la présente invention, on peut citer ceux, désignés ci-après par (II), qui présentent la composition atomique (I) précitée dans laquelle $0 \leq b \leq 5$, $0 < b' \leq 22$ et /ou $0 < c \leq 5$, et M représente Mn + Fe + Cr ou Fe + Cr. Ces alliages (II) sont plus particulièrement destinés aux revêtements d'ustensiles de cuisson.

Une autre famille particulièrement intéressante, désignée ci-après par (III), présente la composition atomique (I) précitée dans laquelle $15 < d \leq 30$ et M représente au moins Fe + Cr, avec un rapport atomique Fe/Cr < 2 . Ces alliages (III) présentent une résistance à l'oxydation particulièrement élevée.

En outre, parmi les alliages (III) on peut distinguer une famille d'alliages (IV) particulièrement résistant à la corrosion:

- en milieu faiblement acide ($5 \leq \text{pH} < 7$) si $b > 6$, $b' < 7$ et $e \geq 0$ avec N choisi parmi Ti, Zr, Rh et Nb
- en milieu fortement alcalin (jusqu'à $\text{pH} = 14$) si $b \leq 2$, $b' > 7$ et $e \geq 0$.

Une autre famille d'alliages (V) intéressants par le fait qu'ils offrent une résistance améliorée à la croissance de grain jusqu'à 550°C présente la composition des alliages (I) avec $0 < e \leq 1$, N étant choisi parmi W, Ti, Zr, Rh, Nb, Hf et Ta.

Une autre famille d'alliages (VI), ayant une dureté améliorée, présente la composition des alliages (I), avec $b < 5$ et $b' \geq 5$, de préférence $b < 2$ et $b' > 7$.

Enfin, les alliages (VII) ayant la composition (I) et qui présentent une ductilité améliorée sont ceux pour lesquels $c > 0$, de préférence $0 < c \leq 1$, et/ou $7 \leq b' \leq 14$.

Les alliages de la présente invention se distinguent des alliages de l'art antérieur, et notamment de ceux de EP 356 287

par leur teneur en cuivre plus faible, voire nulle. Les alliages sont, de ce fait, moins sensibles à la corrosion en milieu acide. En outre, la faible teneur en cuivre est plus favorable à l'obtention d'une ductilité améliorée par addition
5 d'autres éléments tels que B ou C. Dans les alliages de la présente invention, le cuivre peut être remplacé en tout ou partie par le cobalt. Ces alliages sont alors particulièrement intéressants en ce qui concerne la dureté, la ductilité et la résistance à la corrosion tant en milieu alcalin qu'en milieu
10 acide dans la gamme des pH intermédiaires ($5 \leq \text{pH} \leq 7$). La conjugaison de ces différentes propriétés offre aux alliages de la présente invention un large éventail d'applications.

Les alliages de la présente invention peuvent par exemple être utilisés comme revêtement de surface anti-usure ou de
15 surface de référence ou pour la réalisation de joints métal-métal ou métal-céramique. Ils conviennent également pour toutes les utilisations impliquant un contact alimentaire.

Les alliages de l'invention, de préférence ceux du groupe (VII), peuvent aussi être utilisés pour les surfaces anti-choc.
20 Pour des applications électriques ou électrotechniques, ou pour le chauffage haute fréquence, on utilisera de préférence les alliages selon l'invention des groupes (III) et (V).

Pour l'élaboration de protections thermiques, on utilisera de préférence les alliages du groupe (V).

25 Pour réaliser des surfaces résistant à l'oxydation, on utilisera de préférence les alliages du groupe (III), alors que ceux des groupes (III) et (IV) conviennent particulièrement bien pour les surfaces résistant à la corrosion.

Enfin, les alliages des groupes (III), (IV) et (VII) sont
30 particulièrement adaptés à la réalisation de surfaces anti-cavitation ou anti-érosion.

Les alliages selon l'invention peuvent être obtenus par les procédés d'élaboration métallurgique classiques. Par exemple, des lingots peuvent être obtenus par fusion des
35 éléments métalliques séparés ou de préalliages dans un creuset en graphite brasqué sous une couverture de gaz protecteur (argon, azote), de flux de couverture d'usage classique en

métallurgie d'élaboration, ou dans un creuset maintenu sous vide. Il est possible aussi d'utiliser des creusets en céramique réfractaire ou en cuivre refroidi avec un chauffage par courant haute fréquence.

5 La préparation des poudres nécessaires au procédé de métallisation peut s'effectuer par exemple par broyage mécanique ou par atomisation de l'alliage liquide dans un jet d'argon selon une technique classique. Les opérations d'élaboration de l'alliage et d'atomisation peuvent s'effectuer en séquence
10 sans requérir la coulée de lingots intermédiaires. Les alliages ainsi élaborés peuvent être déposés sous forme mince, généralement jusqu'à quelques dizaines de micromètres, mais également sous forme épaisse, pouvant atteindre plusieurs millimètres, par toute technique de métallisation, dont celles qui ont déjà
15 été citées.

Le revêtement superficiel peut être déposé à partir d'un lingot pré-élaboré, ou de lingots des éléments séparés, pris comme cibles dans un réacteur de pulvérisation cathodique.

20 La présente invention sera expliquée plus en détail par référence aux exemples non limitatifs suivants.

Les alliages obtenus ont été caractérisés à l'état brut d'élaboration par leur diagramme de diffraction des rayons X avec une longueur d'onde $\lambda = 0,17889$ nm (anticathode de cobalt), complété lorsqu'il y a lieu par des diagrammes de
25 diffraction d'électron enregistrés sur un microscope électronique Jeol 200 CX.

Certains alliages ont été soumis à des maintiens en température sous vide secondaire ou à l'air afin d'évaluer leur stabilité thermique et leur aptitude à résister à l'oxydation.
30 La morphologie des phases et la taille de grain obtenues à l'état brut d'élaboration ont été analysées par micrographie optique à l'aide d'un microscope Olympus.

La dureté des alliages a été déterminée à l'aide du duremètre WOLPERT V-Testor 2 sous charges de 30 et 400 grammes.

35 Une estimation de la ductilité de certains alliages a été obtenue en mesurant la longueur des fissures formées à partir des angles de l'empreinte sous charge de 400 grammes. Une

valeur moyenne de cette longueur, ainsi que de la dureté, a été évaluée à partir d'au moins 10 empreintes différentes réparties sur l'échantillon. Une autre estimation de la ductilité repose sur l'amplitude de la déformation réalisée avant rupture lors d'un essai de compression appliqué à une éprouvette cylindrique de 4,8 mm de diamètre et 10 mm de hauteur usinée avec des faces parfaitement parallèles perpendiculairement à l'axe du cylindre. Une machine de traction/compression de marque INSTROM a été employée.

Enfin, le coefficient de frottement d'une bille en acier 100C6 sur un substrat revêtu d'un alliage de la présente invention a été mesuré à l'aide d'un testeur tribologique de type pion/disque et de marque CSEM.

La résistivité électrique des échantillons a été mesurée à la température ambiante sur des éprouvettes cylindriques de 20 mm de longueur et de 4,8 mm de diamètre. La méthode classique dite en 4 points a été utilisée, avec un courant de mesure constant de 10 mA. La tension aux bornes des électrodes intérieures a été mesurée avec un nanovoltmètre de grande précision. Une mesure a été effectuée en fonction de la température à l'aide d'un four spécifiquement adapté.

Les températures de fusion de quelques alliages ont été déterminées au chauffage avec une vitesse de 5°C/mn par Analyse Thermique Différentielle sur un appareil SETARAM 2000C.

La structure cristallographique des alliages a été définie par analyse de leur diagramme de diffraction des rayons X et de leurs diagrammes de diffraction des électrons.

Exemple 1

Elaboration des alliages quasicristallins

Une série d'alliages a été élaborée par fusion des éléments purs dans un champ haute fréquence sous atmosphère d'argon dans un creuset en cuivre refroidi. La masse totale ainsi élaborée était comprise entre 50 g et 100 g d'alliage. La température de fusion, qui dépend de la composition de l'alliage, a toujours été trouvée dans l'intervalle de température situé entre 1000 et 1180°C. Pendant le maintien en fusion de l'alliage, une éprouvette cylindrique pleine de 10 mm de

diamètre et de quelques centimètres de hauteur a été formée par aspiration du métal liquide dans un tube de quartz. La vitesse de refroidissement de cet échantillon était voisine de 250°C par seconde. Cet échantillon a été ensuite découpé avec une
5 scie diamantée pour façonner les éprouvettes de métallographie et de dureté utilisées dans les exemples ci-après. Une partie de l'éprouvette a été fragmentée pour les essais de stabilité thermique et une fraction broyée en poudre pour l'analyse par diffraction des rayons X de chaque alliage. Un montage analogue
10 a été utilisé pour obtenir les échantillons cylindriques de 4,8 mm de diamètre destinés à la résistivité électrique. La vitesse de refroidissement de l'éprouvette était alors proche de 1000°C par seconde.

Le tableau 1 ci-dessous donne la teneur en phase quasi-
15 cristalline des alliages selon l'invention obtenus, ainsi que la température de fusion de certains d'entre eux.

Les diagrammes de diffraction des rayons X et les diagrammes de diffraction électronique ont été enregistrés pour les alliages quasicristallins cités dans le tableau 1. Leur
20 étude a permis de déterminer la nature cristallographique des phases présentes. C'est ainsi que, par exemple, les alliages n° 161, 165, 167, 168, 169, 203, 208 présentent majoritairement la phase O₁ et l'alliage 157 majoritairement la phase C. L'alliage 163 contient majoritairement de la phase H. L'alliage
25 166 est constitué essentiellement par la phase H, ainsi que d'une faible fraction de phase C. Les autres alliages contiennent des proportions variables de phases C, O₁, O₃, O₄ (et H pour 214). Aucun alliage n'est exempt d'une faible fraction de phase décagonale.

30 :

TABLEAU 1

N° alliage	Composition	% en masse de phase quasicristalline	T de fusion de l'alliage
157	Al ₆₄ Cu ₁₂ Fe ₆ Cr ₆ Ni ₈ Co ₄	>90	-
161	Al ₇₀ Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5}	>95	1040
163	Al ₇₀ Co ₁₀ Fe ₁₃ Cr ₇	>95	1180
164	Al ₆₉ Cu ₄ Fe ₁₀ Cr ₇ Mn ₁₀	≥50	
165	Al ₆₈ Cu ₈ Fe ₁₂ Cr ₁₂	≥80	1080
166	Al ₆₅ Co ₁₈ Cr ₈ Fe ₈	>95	1165
167	Al ₇₂ Cu ₄ Co ₄ Fe ₁₀ Cr ₁₀	≥60	
168	Al ₇₅ Cu ₅ Fe ₁₀ Cr ₁₀	≥80	1030
169	Al _{71,4} Cu _{4,5} Fe ₁₂ Cr ₁₂ B _{0,1}	≥50	
170	Al ₇₃ Cu _{4,3} Co _{1,4} Fe ₁₁ Cr _{8,5} Ti _{0,7} Si ₁	≥40	
171	Al _{74,6} Cu ₄ Fe ₁₄ Cr ₇ Co ₃	≥30	
175	Al ₇₅ Cu ₉ Co ₁₆	≥80	
176	Al ₇₅ Cu ₉ Mn ₁₆	≥60	
177	Al ₇₅ Cu ₉ Fe ₁₆	≥80	
181	Al _{77,7} Cu _{0,8} Fe ₉ Mn ₆ Cr ₆ B _{0,5}	≥50	1060
192	Al ₇₄ Cu ₂ Co ₆ Fe ₈ Cr ₈ Ni ₂	≥70	1090
193	Al ₇₄ Cu _{2,5} Fe ₁₂ Cr ₁₂ B _{0,5}	>90	
202	Al _{69,3} Cu _{9,2} Fe _{10,6} Cr _{10,6} B _{0,3}	>90	
203	Al _{67,3} Cu _{8,9} Fe _{10,2} Cr _{10,3} B _{3,3}	>90	
206	Al _{62,2} Cu _{9,2} Fe _{10,6} Cr _{10,6} Zr _{0,3}	≥80	
207	Al _{68,1} Cu _{9,1} Fe _{10,4} Cr _{10,4} Zr ₂	≥30	1080
208	Al _{69,3} Cu _{9,2} Fe _{10,5} Cr _{10,6} Nb _{0,4}	≥80	1100
214	Al _{66,8} Cu ₁ Co ₄ Mn ₆ Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥60	
215	Al _{69,8} Cu ₁ Co ₇ Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥40	
216	Al _{69,8} Cu ₃ Co ₅ Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥40	1090
222	Al _{69,8} Co ₈ Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥50	
223	Al _{66,8} Co _{4,5} Mn _{6,5} Fe ₁₂ Cr ₁₀ B _{0,2}	≥50	
228	Al _{69,5} Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} Hf _{0,5}	≥95	
229	Al _{69,5} Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} Ta _{0,5}	>95	
230	Al _{69,5} Cu ₉ Fe _{10,5} Cr _{10,5} W _{0,5}	>95	
231	Al _{69,5} Co ₁₀ Fe ₁₃ Cr ₇ Hf _{0,5}	>95	
232	Al _{69,5} Co ₁₀ Fe ₁₃ Cr ₇ Ta _{0,5}	>95	1155
233	Al _{69,5} Co ₁₀ Fe ₁₃ Cr ₇ W _{0,5}	>95	

Exemple 2

Elaboration d'un alliage quasicristallin en grande quantité

Un bain de cent (100) kilogrammes d'un alliage produisant une fraction en masse de plus de 95% de phase quasicristalline a été élaboré. La composition nominale de l'alliage était $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{9,5}\text{Fe}_{12}\text{Cr}_{11,5}$ en nombre d'atomes. Cette composition a été réalisée à partir de composants métalliques industriels, à savoir de l'aluminium A5, un alliage Cu-Al-Fe contenant 19,5% Al en poids, 58,5% Cu en poids et 21,5% Fe en poids. Ces éléments et alliages ont été introduits à froid dans un creuset en graphite brasqué à l'alumine. Leur fusion a été réalisée sous un flux de couverture qui a été maintenu jusqu'à la fin de l'opération. Un générateur de courant haute fréquence de 125 kW a été utilisé. Après fusion de cette charge et homogénéisation de sa température à 1140°C, du fer pur en barreaux de 8 mm de diamètre puis des briquettes Al-Cr contenant 74% en poids de Chrome et 14% en poids de fondant ont été ajoutés pour atteindre la composition nominale de l'alliage. Après homogénéisation, il a été procédé à la coulée en lingotières de 2 kg de la totalité de la fusion. Deux prélèvements, respectivement au milieu de la coulée et à la fin ont été analysés par voie humide et ont donné deux compositions très voisines de $\text{Al}_{66,8}\text{Cu}_{9,4}\text{Fe}_{12,2}\text{Cr}_{11,5}\text{Mn}_{0,1}$ en nombre d'atomes. Le taux d'impuretés, carbone et soufre, a été trouvé inférieur à 0,1% at. L'examen par diffraction des rayons X de plusieurs prélèvements de lingots, réduits en poudre, montre des diagrammes de diffraction correspondant à une phase O_1 , approximante de la phase décagonale vraie.

La chaleur spécifique de l'alliage a été déterminée dans la plage de températures 20-80°C avec un calorimètre à balayage SETARAM. La diffusivité thermique d'une pastille de cet alliage de 15 mm d'épaisseur et 32 mm de diamètre a été déduite de la courbe température/temps mesurée sur une face de la pastille sachant que la face opposée, préalablement noircie, a été irradiée par un éclair laser de puissance et de forme calibrées. La conductivité thermique est déduite des deux précédentes mesures, connaissant la masse spécifique de l'alliage qui a été

mesurée par la méthode d'Archimède par immersion dans du phtalate de butyle maintenu à 30°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) et trouvée égale à 4,02 g/cm³.

Exemple 3 Comparatif

5 Elaboration d'alliages de l'art antérieur

A titre de comparaison, une série d'alliages connus de l'art antérieur a été élaborée selon le procédé de l'exemple 1. Ces compositions sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous. Les alliages contenaient au plus 30% en masse de phase quasi-cristalline, à l'exception de celui dont la teneur atomique en cuivre était supérieure à 18 %.

TABLEAU 2

N° alliage	Composition	% en masse de phase quasicristalline
141	Al _{65,5} Cu _{18,5} Fe ₈ Cr ₈	>95
184	Al ₈₅ Fe ₁₅	<10
185	Al ₈₅ Cr ₁₅	≤30
186	Al ₈₅ Cu ₁₅	0
187	Al ₈₅ Mo ₁₅	0
188	Al ₉₅ Cu ₃ Fe ₂	0
189	Al ₉₀ Cu ₅ Fe ₅	0

15

Exemple 4

Stabilité thermique

La stabilité thermique de quelques alliages de la présente invention a été évaluée. Les alliages sélectionnés ont été
 20 soumis à des maintiens à différentes températures pendant des durées allant de quelques heures à plusieurs dizaines d'heures. Des fragments extraits par cassure des lingots élaborés selon l'exemple 1 ont été placés dans des ampoules de quartz scellées sous vide secondaire. Le volume de ces fragments était de
 25 l'ordre de 0,25 cm³. Les ampoules ont été placées dans un four préalablement chauffé à la température du traitement. A la fin du traitement, elles ont été refroidies sous vide jusqu'à la température ambiante par convection naturelle dans l'air ou à

une vitesse contrôlée. Les fragments ont ensuite été broyés pour examen par diffraction des rayons X. Des examens par diffraction des électrons ont également été effectués. Les conditions expérimentales des traitements thermiques sont résumées dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

N° traitement	N° alliage	Température de maintien	Durée du maintien en heures	Refroidissement dans l'air ou vitesse de refroidissement
T2	161	950°C	5	air
T3	165	800°C	6	0,5°C/mn
T4	165	950°C	5	5°C/mn
T5	167	800°C	30	0,5°C/mn
T6	168	950°C	5	5°C/mn
T7	169	800°C	6	0,5°C/mn

L'évolution structurale des alliages en cours de traitement isotherme du présent exemple a été appréciée par comparaison avec les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés respectivement avant et après le traitement thermique. Il est remarquable de constater que ces diagrammes ne présentent pas de modification majeure ni dans le nombre de raies de diffraction ni dans leurs intensités relatives. On remarque toutefois un affinement des raies de diffraction qui est dû au phénomène bien connu du grossissement de grain à haute température.

Les alliages de la présente invention sont stables thermiquement en ce sens que leur structure, telle qu'elle est caractérisée par les figures de diffraction appropriées, n'évolue pas de façon essentielle au cours de traitements thermiques isothermes à des températures pouvant atteindre la température de fusion des alliages. En d'autres termes, la fraction massique de phase quasicristalline présente à l'état brut d'élaboration ne diminue pas au cours de maintiens en température.

Exemple 5Résistance à l'oxydation

Des échantillons en fragments identiques à ceux décrits dans l'exemple 4 ont été soumis à des traitements thermiques dans un four ouvert à l'air, dans des conditions résumées dans le tableau 4 ci-dessous.

TABLEAU 4

N° traitement	N° alliage	Température de maintien	Durée du maintien
T9	161	400°C	75 heures
T10	214	500°C	24 heures
T11	228	500°C	24 heures
T12	229	500°C	24 heures
T13	230	500°C	24 heures
T14	231	500°C	24 heures
T15	232	500°C	24 heures
T16	233	500°C	24 heures

La comparaison entre les diagrammes de diffraction des échantillons avant traitement et ceux enregistrés à la fin des traitements thermiques à l'air montre que les échantillons n'ont subi aucune altération. Plus précisément, aucune trace de grossissement de grain n'est décelable à partir des largeurs de raies de diffraction qui sont restées identiques à celles des diagrammes caractéristiques de l'état brut d'élaboration.

Exemple 6Morphologie et taille de grain

Les alliages de la présente invention, élaborés selon la méthode de l'exemple 1, sont des matériaux polycristallins dont la morphologie a été étudiée par microscopie optique selon une technique de métallographie classique. Pour cela, les pastilles de 10 mm de diamètre (élaborées selon la méthode de l'exemple 1) ont été finement polies puis attaquées par un réactif métallographique approprié. Les images métallographiques ont été photographiées avec un microscope optique Olympus, travaillant

en lumière blanche. La taille de grain observée est comprise entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres.

La même méthode de caractérisation a été appliquée aux échantillons traités à l'air dans le domaine de température 400°C à 500°C comme décrit dans le tableau 4 de l'exemple précédent. Sur les images métallographiques ainsi obtenues, on a constaté que les alliages n'ont pas subi de grossissement de grain à la fin de ces traitements thermiques. Il en résulte que la morphologie polycristalline de ces matériaux, qui détermine de nombreuses propriétés thermomécaniques, notamment la dureté macroscopique (HV_{400}), les coefficients de frottement, la limite élastique, la résilience, n'est pas sensible à des maintiens en température pouvant atteindre au moins 500°C pendant au moins plusieurs dizaines d'heures, y compris en présence d'air.

15

Exemple 7

Dureté et ductilité à la température ambiante

Les duretés Vickers des alliages de la présente invention et de certains alliages de l'art antérieur ont été mesurées à la température ambiante sur des fragments d'alliages élaborés selon le procédé de l'exemple 1, enrobés dans une résine pour usage métallographique, puis finement polis. Deux charges du microduromètre, respectivement de 30g et 400g, ont été employées. Les résultats sont donnés dans le tableau 5 ci-dessous.

25

Les duretés Vickers observées pour les alliages de la présente invention sont particulièrement élevées par comparaison avec les duretés Vickers sous charge de 400 grammes relevées pour les alliages de l'art antérieur élaborés comme dans l'exemple 3 (échantillon 184 à 189).

30

La présence de cobalt dans les alliages de la présente invention accroît singulièrement les duretés observées puisque certaines valeurs dépassent $HV_{400} = 800$.

En général, la ductilité des alliages présentant une dureté élevée est relativement faible. Toutefois, on constate de façon surprenante que les alliages de la présente invention contenant du cobalt présente une ductilité plus élevée. Pour les alliages de la présente invention ne contenant pas de

cobalt, il est possible d'améliorer la ductilité grâce à des additions, par exemple de bore ou de carbone. Pour évaluer simplement l'effet de telles additions sur la ductilité de certains alliages, la longueur moyenne des fissures qui se forment à partir des angles des empreintes Vickers sous charge de 400 grammes a été mesurée. Cette longueur est d'autant plus faible que l'alliage est plus ductile. Quelques résultats sont reportés dans le tableau 5.

TABLEAU 5

N° alliage	H ^V _{30g}	H ^V _{400g}	Longueur moyenne de fissure (μm)
161	530	650	54
163	655	840	20
164	670	700	
165	540	540	
166		845	46
167	700	770	46
168	430	620	
169	450	660	
181	360	660	
192	610	775	90
193	570	620	
202	520	660	33
203	460	690	
206	560	680	
208	540	730	
210	650	690	
214	650	795	
215	610	715	
216	550	775	
222		825	39
228	510	700	37
229	410	710	43
230	510	690	40
231	580	830	40
232	520	830	55
233	530	820	41
184		210	
185		340	
186		170	
187		310	
188		110	
189		170	

En outre, un essai de compression a été réalisé avec l'alliage 161 de l'exemple 1, qui ne contient pas de bore, et

l'alliage 203, modifié par addition de 3,3% atomique. de bore. L'essai a été conduit à la température ambiante, sous charge croissante, sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 4,8 mm et de 10 mm de hauteur. Les faces du cylindre, sur lesquelles s'applique la charge ont été très soigneusement usinées de sorte à être parfaitement parallèles entre elles et perpendiculaires à l'axe du cylindre. D'après les courbes déformation - contrainte de compression qui ont été enregistrées en cours de déformation d'éprouvettes des alliages 161 et 203 (tels qu'élaborés selon la méthode de l'exemple 1), on a constaté que l'addition du bore double la déformation obtenue à la rupture, qui atteint 2% environ, et la limite à la rupture, qui dépasse 1000 MPa.

Exemple 8

Résistivité électrique à la température ambiante

Des mesures de résistivité ont été effectuées pour des alliages selon l'invention, et, à titre comparatif, pour des compositions de l'art antérieur. Dans tous les cas, des éprouvettes cylindriques préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1 ont été utilisées.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6 ci-dessous.

Les compositions 184 à 189 et 141 sont des alliages de l'art antérieur, les autres sont des alliages selon l'invention.

Les compositions de l'art antérieur présentent une résistivité électrique à la température ambiante qui est comprise entre quelques $\mu\Omega$ cm et quelques dizaines de $\mu\Omega$ cm. On note toutefois une exception avec l'alliage 185 de composition $Al_{85}Cr_{15}$ en nombre d'atomes qui possède une résistivité de 300 $\mu\Omega$ cm. Cette valeur est à rapprocher de la présence d'un taux de phase quasicristalline assez proche, quoique inférieur, de 30% en masse. Cet état est cependant métastable et n'a été réalisé que grâce à la vitesse de refroidissement élevée qui caractérise le mode d'élaboration des présentes éprouvettes.

TABLEAU 6

N° alliage	Fraction massique de phase quasicristalline	Résistivité électrique à la température ambiante en $\mu\Omega\text{cm}$
184	<10	22
185	<30	300
186	0	4
187	0	32
188	0	6
189	0	11
141	>95	230
161	>95	575
163	>95	520
164	≥ 50	590
167	≥ 60	395
168	≥ 80	380
192	≥ 70	370
193	>90	530
214	≥ 60	330
215	≥ 40	420
216	≥ 40	460

5 Les valeurs caractéristiques de la résistivité électrique des alliages de la présente invention sont comprises entre 300 et 600 $\mu\Omega\text{ cm}$. Des valeurs aussi élevées destinent les alliages quasicristallins de la présente invention à toute application où cette propriété doit être mise à profit, comme par exemple
10 le chauffage par effet Joule, les résistances à forte dissipation calorifique, le couplage électromagnétique, éventuellement haute fréquence.

De plus, un alliage représentatif de la famille (III) possède un faible coefficient de température de la résistivité
15 électrique ($1/\rho \, d\rho/dT$). On a mesuré la variation relative de la résistivité électrique avec la température d'une éprouvette de l'alliage 161. Cette éprouvette a été préparée à partir d'un ruban de 0,1 mm d'épaisseur et de 1,2 mm de largeur élaboré par trempe de l'alliage liquide sur un tambour de cuivre dont la
20 surface défilait à une vitesse de 12 m/s (technique, dite du melt spinning). Le lingot porté à l'état liquide avait été élaboré selon la méthode de l'exemple 1. L'éprouvette a été chauffée à vitesse constante de 5°C/mn et maintenue en contact avec quatre fils de platine selon la méthode de mesure dite en

quatre points. L'écart entre électrodes de potentiel était de 20 mm et la mesure de potentiel effectuée avec un nanovoltmètre de précision. Un courant constant de 10 mA circulait dans l'éprouvette au travers des deux autres électrodes. Le dispositif de mesure a été maintenu sous flux d'argon protecteur dans un four approprié. On a constaté que la variation de résistance est linéaire, ce qui démontre qu'aucune transformation de l'échantillon n'intervient durant la mesure ni durant le cycle de chauffage suivant, en confirmation de la grande stabilité thermique des alliages (exemple 4). Le coefficient de température déduit de la courbe $(1/\rho(20^\circ\text{C}))(\rho(T) - \rho(20^\circ\text{C})) / \Delta T$ est de -3.10^{-4} . Cette valeur faible distingue l'alliage pour les applications où il est préférable de conserver les caractéristiques du matériau à l'intérieur d'une fourchette étroite en fonction de la température, comme par exemple le chauffage par induction électromagnétique.

Exemple 9

Conductivité thermique à la température ambiante

La conductibilité thermique à la température ambiante de l'alliage élaboré selon la méthode de l'exemple 2 a été mesurée sur un échantillon de forme cylindrique, de 15 mm de hauteur et 32 mm de diamètre. Une face de l'échantillon a été noircie puis illuminée par un éclair flash de forme et puissance calibrées. L'élévation de température enregistrée sur la face opposée a donné la diffusivité thermique de l'alliage, soit $\alpha = 1,015 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. On a également déterminé la masse spécifique de cet alliage, soit $d = 4020 \text{ Kg/m}^3$ puis sa chaleur spécifique $C_p = 600 \text{ J/KgK}$ par calorimétrie à balayage aux alentours de la température ambiante. La conductibilité thermique calculée à partir de ces mesures par $K = \alpha \cdot d \cdot C_p$ est de 2,45 W/mK. Pour mémoire, l'alliage 141 de l'art antérieur est caractérisé par $K = 7,0 \text{ W/mK}$.

Cette conductivité particulièrement réduite est comparable à celle de la zircone. Elle fait des alliages quasicristallins massifs ou déposés en couche mince des candidats intéressants pour des applications équivalentes de celles qui sont réalisées

avec la zircone ou des céramiques voisines : isolants, barrières thermiques, etc ...

Exemple 10

Résistance à la corrosion

5 La dissolution de certains alliages de la présente invention dans différents milieux a été mesurée ainsi que celle d'un alliage de l'art antérieur.

Les échantillons testés sont :

- alliage n° 141 de l'art antérieur à 18,5 % de Cu
- 10 - alliage n° 161 de l'invention à 9 % de Cu
- alliage n° 163 de l'invention à 10 % de Co, 0 % de Cu
- alliage n° 166 de l'invention à 18 % de Co, 0 % de Cu.

Pour mesurer le taux de dissolution, une éprouvette de 10 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur, élaborée selon le mode opératoire de l'exemple 1, a été immergée pendant 30 h dans une solution corrosive, à différentes températures. La solution a été agitée pendant toute la durée de l'immersion et maintenue à température par un bain thermostaté. Après 30 heures, on a déterminé la perte de poids de chaque éprouvette.

20 Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7 ci-dessous. Les grandeurs données représentent la perte de poids de l'échantillon en gm-2h-1. N.D. signifie "non détecté".

TABLEAU 7

Milieu Echantillon	HNO ₃ 10% pH=5		HNO ₃ 20% pH=4		NaOH pure	KOH pure
	20°C	35°C	20°C	70°C	20°C	20°C
n° 141	30	25	35	230		
n° 161	N.D	N.D	7	45		
n° 163					N.D	N.D
n° 166					N.D	N.D

25

Il est bien connu que l'addition de cuivre diminue la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium (chap.7 de Aluminium, Vol.I, ed. K.R. Van Horn, American Society for Metals). En milieu acide dilué, par exemple, les alliages

d'aluminium présentent un taux de dissolution élevé qui diminue habituellement avec l'augmentation de la teneur en acide. A proximité de la concentration 100% d'acide, ce taux de dissolution augmente à nouveau très fortement. A l'inverse, du côté
5 alcalin, la tenue des alliages d'aluminium est satisfaisante jusqu'à ce que le pH s'élève au-dessus de pH=12. Le film passivant d'alumine qui les protège peut alors passer en solution et les alliages d'aluminium sont habituellement très peu résistants à la corrosion en milieu fortement alcalin.

10 Les essais ci-dessus montrent que la présente invention fournit des alliages qui présentent une excellente résistance à la corrosion en milieu acide (n° 161, ayant une teneur en Cu supérieure à 5% atomique), ou en milieu fortement alcalin (n° 163 et 166, ayant une teneur en cobalt supérieure à 5%
15 atomique).

Ainsi, les alliages quasicristallins de la présente invention réunissent plusieurs propriétés qui les désignent tout particulièrement pour de nombreuses applications à l'état de revêtements superficiels : grande dureté, ductilité faible mais
20 non négligeable, stabilité thermique, forte résistance à la corrosion. L'exemple suivant montrera que ces alliages conservent ces propriétés après leur mise en oeuvre comme revêtement superficiel. Ils présentent alors un coefficient de frottement remarquablement faible qui enrichit la palette des propriétés
25 intéressantes déjà mentionnées.

Exemple 11

Mise en oeuvre d'un alliage de la présente invention pour la réalisation d'un dépôt superficiel

Un lingot de deux kilogrammes de l'alliage élaboré selon
30 l'exemple 2 a été réduit en poudre par broyage à l'aide d'un broyeur à galets concentriques en acier carburé. La poudre ainsi obtenue a été tamisée de sorte à ne retenir que la fraction de grains dont la taille était comprise entre 25 μ m au minimum et 80 μ m au maximum. Un dépôt de 0,5 mm d'épaisseur a
35 alors été réalisé par projection de cette poudre sur une plaque en acier doux préalablement sablée. Cette projection s'est effectuée par l'intermédiaire d'un chalumeau à flamme Metco

alimenté par un mélange dosé à 63% d'hydrogène et 27% d'oxygène. L'opération s'est déroulée sous atmosphère protectrice d'azote hydrogéné à 30% de façon à prévenir toute oxydation de l'échantillon. Après élimination de la rugosité superficielle par polissage mécanique, un examen par diffraction des rayons X a révélé que l'alliage déposé était constitué d'au moins 95% de phase icosaédrique. L'éprouvette, constituée du substrat en acier muni de son revêtement quasicristallin, a été ensuite divisée en deux parties par tronçonnage et l'une de ces parties a été soumise à un traitement thermique à 500°C sous air comme indiqué dans l'exemple 4. Une étude du diagramme de diffraction des rayons X effectué sur l'échantillon traité ne révèle aucune modification majeure de la structure après 28 heures de maintien et confirme la très forte stabilité thermique de l'alliage, y compris à la suite de l'opération de métallisation de surface. Le tableau 8 ci-après résume les résultats des mesures de dureté effectuées, comme dans l'exemple 7, avant et après traitement thermique. La valeur mesurée sur le lingot avant réduction en poudre est également donnée.

TABLEAU 8

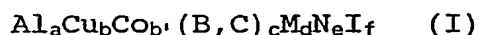
	Lingot brut d'élaboration (exemple 2)	Dépôt avant traitement	Dépôt après traitement 28h 500°C air
Dureté Vickers H _V 30 H _V 400	640 550	525 510	610
Coefficient frottement bille Brinell 100C6 $\mu = F_t(N) / F_n (=5N)$	-	0,26 - 0,30	0,23 - 0,25

En outre, le coefficient de frottement d'une bille Brinell, en acier à outils 100C6, sur le dépôt du présent exemple, a été mesuré à l'aide d'un testeur tribologique du type pion-disque de marque CSEM. Une force normale $F_n = 5N$ a été appliquée sur le frotteur normalement au plan du dépôt. La force de résistance au déplacement du frotteur F_t (N), mesurée (en newtons) tangentielllement au déplacement, donne le coefficient de frottement $\mu = F_t(N) / F_n$, sous force normale constante, qui est reporté dans le tableau 8. Il est à noter

que les valeurs du tableau 8 sont comparables, voire sensiblement meilleures que les valeurs retenues pour d'autres matériaux employés dans les applications tribologiques.

REVENDEICATIONS

1. Alliages dont le constituant essentiel est l'aluminium caractérisés en ce - qu'ils présentent la composition atomique (I) suivante :



$$a + b + b' + c + d + e + f = 100 \text{ en nombre d'atomes}$$

$$a \geq 50$$

$$0 \leq b < 14$$

$$0 \leq b' \leq 22$$

$$0 < b + b' \leq 30$$

$$0 \leq c \leq 5$$

$$8 \leq d \leq 30$$

$$0 \leq e \leq 4$$

$$f \leq 2$$

avec M représentant un ou plusieurs éléments choisis parmi Fe, Cr, Mn, Ni, Ru, Os, Mo, V, Mg, Zn, Pd ;

N représentant un ou plusieurs éléments choisis parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge, les terres rares ;

I représentant les impuretés d'élaboration inévitables

- et contiennent au moins 30% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines.

2. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils présentent la composition atomique (I) avec $0 \leq b < 5$, $0 \leq b' \leq 22$ et/ou $0 < c \leq 5$, M représentant Mn + Fe + Cr ou Fe + Cr.

3. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils présentent la composition atomique (I) avec $15 < d \leq 30$, M représentant au moins Fe + Cr, avec un rapport atomique Fe/Cr < 2 .

4. Alliages selon la revendication 3, caractérisés en ce que $b > 6$, $b' < 7$ et $e > 0$ et N est choisi parmi Ti, Zr, Rh et Nb.

5. Alliages selon la revendication 3, caractérisés en ce que $b \leq 2$, $b' > 7$ et $e \geq 0$.

6. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que $0 < e \leq 1$, N étant choisi parmi W, Ti, Zr, Rh, Nb, Hf et Ta.

7. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que $b < 5$ et $b' \geq 5$.

8. Alliages selon la revendication 7, caractérisés en ce que $b < 2$ et $b' > 7$.

9. Alliages selon la revendication 1, caractérisés en ce que $0 < c \leq 1$ et/ou $7 \leq b' \leq 14$.

10. Alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus sous forme pondérale.

11. Alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus sous forme de dépôt sur un substrat.

12. Substrats revêtus par un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

13. Application des alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, à l'élaboration de surfaces anti-usure et/ou anti-frottement, de surfaces anti-choc, de surfaces de référence, de surfaces anti-cavitation ou anti-érosion, de surface résistant à l'oxydation ou à la corrosion.

14. Application des alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, à l'élaboration de joints métal-métal ou de joints métal-céramique.

15. Application des alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, au revêtement d'ustensiles pour contact alimentaire.

16. Application des alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, à la réalisation d'éléments de protection thermique.

17. Applications électrotechniques des alliages selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

18. Application selon la revendication 17 à la réalisation d'éléments de chauffage par induction électromagnétique.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9100549
FA 453450

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	EP-A-0 356 287 (CNRS) * Exemples 1,2; tableau 1; revendications 1-4,12 *	1,2,11-13
X	JOURNAL CANADIEN DE PHYSIQUE, vol. 67, no. 5, mai 1989, pages 463-467; D.W. LAWTHER et al.: "On the question of stability and disorder in icosahedral aluminum - transition metal alloys" * Page 465, colonne de gauche, ligne 28 - page 466, colonne de droite, ligne 29; tableau 1 *	1-3
X	PHYSICAL REVIEW B, vol. 37, no. 11, 15 avril 1988, pages 6525-6528; C. BERGER et al.: "Experimental evidence for the existence of enhanced density of states and canonical spin-glass behavior in Al-Mn (-Si) quasicrystals" * Résumé *	1
A	JOURNAL OF THE LESS-COMON METALS, vol. 163, no. 1, octobre 1990, pages 9-17; K.H. KUO: "Quasicrystals in rapidly solidified alloys of Al-Pt group metals-I. An overview of quasicrystals in aluminium-transition metal alloys" * Tableau 1; figure 3 *	1
A	JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, vol. 7, 1988, pages 1284-1286; L.X. HE et al.: "Decagonal quasicrystals with different periodicities along the tenfold axis in rapidly solidified Al ₆₅ Cu ₂₀ M ₁₅ (M= Mn,Fe,Co or Ni) * Tableau 1 *	1
Date d'achèvement de la recherche 11-10-1991		Examinateur GREGG N.R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03.82 (P441)

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFR 9100549
FA 453450

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 53, no. 20, 12 novembre 1984, pages 1951-1953; D. SHECHTMAN et al.: "Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry" * Résumé *	1
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 106, no. 4, 26 janvier 1987, page 211, résumé no. 21950g, Columbus, Ohio, US; T. MASUMOTO et al.: "Formation and properties of quasicrystals", & NIPPON KINZOKU GAKKAI KAIHO 1986, 25(2), 99-104 * En entier *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Date d'achèvement de la recherche 11-10-1991		Examineur GREGG N.R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)